

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-237259

(43) 公開日 平成10年(1998)9月8日

(51) Int. Cl.⁴
 C 08 L 29/14
 B 06 D 5/04
 C 08 J 7/04
 B 41 M 5/00

識別記号

P I
 C 08 L 29/14
 B 06 D 5/04
 C 08 J 7/04
 B 41 M 5/00

H
B

審査請求 実請求 簡求項の取 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-43978

(22) 出願日 平成9年(1997)2月27日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者

郷 徳之

滋賀県甲賀郡水口町泉1260 積水化学工業

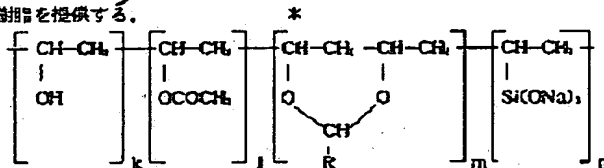
株式会社内

(54) 【発明の名称】 水性インクジェット記録シート用樹脂

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 分散剤を使わずに、透明性が良好かつ、定着性、耐水性が良好でインク吸収性に優れた水性インクジェット記録シート用樹脂を提供する。

* 【解決手段】 下記一般式で示される、シリル基を側鎖に持ったビニルユニットが結合したポリビニルアセタールからなる。



(但し、k, l, m, nはそれぞれ自然数を示す。)

(2)

特開平10-237259

1

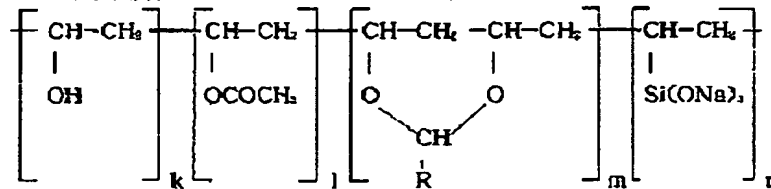
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式で示される、シリル基を側鎖に持ったビニルユニットが結合したポリビニルアセター*

*ルからなることを特徴とする水性インクジェット記録シート用樹脂。

【化1】



(但し、k、l、m、nはそれぞれ自然数を示す、)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクジェット記録シート用樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式によるプリンターやプロッターは、騒音が少ないこと、ランニングコスト及び本体のコストが低いこと、マルチカラー化が可能であること、ドットパターンの微細化により従来より鮮明な画像が得られることなどの理由から、広く普及している。一般に、インクジェット記録方式に採用される記録シートでは、以下のような特性が要求されている。

【0003】(1) インクの吸収性に優れており、記録シート上に付着したインクドットを速やかに記録シート内部に吸収し得ること。この条件は、インクジェット記録シートが、具備しなければならない最も基本的な性質である。カラーインクジェットでは、シート面の一点に2個以上のインクドットが重なる場合が多く、単位面積当たりのインクの使用量が多くなるので、単色のインクジェット記録の場合に比べてインクドットをより速やかに吸収し得ることが強く求められる。

【0004】(2) 記録シート上のインクドットの拡がりを抑制し得ること。インクドットの拡がりを防止することにより、インクドット間の繋がりや重なりを無くして解像度を高めることができ、かつ記録物の反射減度を高めることができる。また、カラーインクジェットの場合には、インクドットの拡がりを抑制することにより、色の異なる2個以上のインクドットの繋がりにより発生する混色に起因する彩明度の低下を防止することができるため、インクドットの拡がりをより一層抑制することが求められている。

【0005】上記(1)及び(2)の基本的な特性以外にも、次のような特性が求められている。

【0006】(3) インク吸収層が透明であること。これは、特に、オーバーヘッドプロジェクター(OHP)用シートの記録層に必要な条件である。普通、OHP用シートはポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムのような透明シートにより構成されているが、PET

フィルム自体は水性インクを吸収しない。従って、PETフィルムを支持体とし、その上に記録層を設けることにより、水性インクの吸収が図られている。しかしながら、この記録層が透明でないと、光が遮断されたり、散乱されたりし、OHP用シートとして使用できないことになる。

【0007】(4) 記録シートが優れた耐水性を有していること。インクジェット記録シートでは、インクジェット記録層の耐水性が悪い場合には、水が付着したり、水に浸漬したりすると、記録層が剥がれ、画像が消失することになる。

【0008】従来、インクジェット記録方式で使用されている記録シートとしては、例えば、プラスチックフィルム、紙、ガラス板などの支持体上に、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドンなどの水性樹脂からなる記録層を設けたものが知られている(例えば、特開昭55-146786号公報、特開昭59-174381号公報など)。

【0009】しかしながら、これらの記録シートは、水性インクの吸収性及び定着性は良好であるものの、記録層の耐水性が充分でないという問題があった。他方、インクの吸収性と、耐水性とのバランスを保つために、親水性高分子と親油性高分子とを混合する方法(例えば、特開昭57-102391号公報)も提案されている。

【0010】しかし、親水性高分子と親油性高分子との相溶性が良好でなく、透明性が十分でなかった。従って、OHP用シートには使用できなかった。そこで、ポリビニルフェニルアセトアセタールなどの耐水性のポリビニルアセタール樹脂を用いることが提案されている(例えば、特公平5-23597号公報)。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、マルチカラー化、ファインドット化、印字の高濃化に伴い、記録層のインク吸収率の向上がより強く求められている。特に、解像度については320dpiから640dpiに高められてきている。また、黒を発色させる場合、シアン、イエロー及びマゼンタの3色を混合して発色させているが、このような発色に際し、単位面積当たり付着されるインクの量が多くなってきている。従

(3)

特開平10-237259

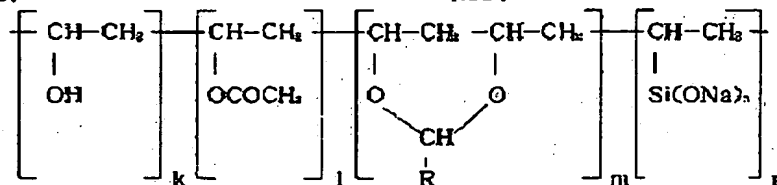
って、インク吸収率が低いと、記録層表面でにじみが生じたり、インクの乾燥に時間がかかるといった問題が生じる。

【0012】本発明の目的は上記の問題を解決し、透明性が良好でかつ、定着性、耐水性が良好でインク吸収性に優れた水性インクジェット記録シート用樹脂を提供することにある。

* 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の水溶性インクジェット記録シート用樹脂は、下記一般式で示される、シリル基を側鎖に持ったビニルユニットが結合したポリビニルアセタール（以下、シラン変成ポリビニルアセタールという）からなる。

* 【化2】



（但し、k、l、m、nはそれぞれ自然数を示す。）

【0014】上記シラン変成ポリビニルアセタールを製造するには、まず、シラン変成したポリビニルアルコールを水に分散させ、ここにアルデヒドと触媒を添加して混合することによりアセタール化する方法が用いられる。

【0015】上記シラン変成したポリビニルアルコールには、必要に応じてシラン変成していないポリビニルアルコールが添加されてもよい。

【0016】上記シラン変成したポリビニルアルコールに導入されるシリル基の量〔 $100n/k+l+2m+n$ (mol%)〕は、少なすぎると得られる樹脂の耐水性が低下し、高すぎると水に溶けにくくなり、触媒により析出、ゲル化するためアセタール化が困難になるので、0.2～1.5mol%が好ましく、さらに好ましくは0.5～1mol%である。

【0017】上記シラン変成したポリビニルアルコール又はシラン変成したポリ酢酸ビニルの重合度は、低すぎると得られる樹脂のインクの定着性が悪くなり、又、耐水性が低下する傾向があり、高すぎると粘度が高すぎて塗工性が不良となるので300～4500が好ましく、さらに好ましくは500～3500である。上記シラン変成したポリビニルアルコールのケン化度は通常80～99.5mol%である。

【0018】上記アセタール化に使用されるアルデヒドは特に限定されず、例えば、(パラ)ホルムアルデヒド、(パラ)アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド等の脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド等のアルキル置換ベンズアルデヒド；ハロゲン置換ベンズアルデヒド；p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド等のヒドロキシ基が置換した芳香族アルデヒド；アルコキシ基、アミノ基、シアノ基等の置換基を有する芳香族アルデヒド；フェニルアセトアルデヒド、β-フェニルプロピオンアルデヒド等のフェニル

置換アルキルアルデヒドなどが挙げられる。これらは、単独で用いられてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

【0019】上記アセタール化に使用される触媒としては、特に限定されず、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸など、通常のアセタール化反応に用いられる触媒が使用できる。

【0020】上記シラン変成ポリビニルアセタールのアセタール化度〔 $200m/k+l+2m+n$ (mol%)〕は、使用するアルデヒドにより異なるが、低すぎると耐水性が低下し、高すぎるとインクの吸収性が低下し、にじみが発生することがあるので脂肪族アルデヒドを用いる場合には2～40mol%が好ましく、さらに好ましくは、5～30mol%であり、芳香族アルデヒドを用いる場合には5～10mol%が好ましい。

【0021】本発明において必要に応じて本発明の目的を妨げない範囲で適宜の添加物が添加されてもよい。上記添加物としては、特に限定されるものではなく、例えば、グリセリン、ポリエチレングリコール、界面活性剤などの水性インクの吸着能改善剤；紫外線吸収剤などのインクの耐候性向上剤；顔料分散剤；清泡剤；シリカ、タルク、アルミナなどの顔料；pH調整剤などが挙げられる。

【0022】本発明のインクジェット記録シート用樹脂を用いて記録シートを製造するにあたっては、支持体上に、上記シラン変成ポリビニルアセタールを塗布し、乾燥させることによりシラン変成ポリビニルアセタールからなる記録層が形成された記録シートを得ることができる。

【0023】上記支持体については特に限定されず、例えば、ポリエステル、セルロイド、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルムもしくはシート；紙、不織布、ガラス板などからなるものを挙げることができる。またこれら支持体の上に、記録層の接着性を向上させる目的で、接着層を設けてもよいし、支持体表面をプラズマ等で処理してもよい。

(4)

特開平10-237259

5

6

【0024】上記記録層を支持体上に形成する方法についても特に限定されず、例えば、樹脂溶液をロールコーター法、ブレードコーター法などにより塗布した後、乾燥させる方法など、適宜の方法を挙げることができる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例をもってさらに詳しく説明する。

【0026】（実施例1）5リットルのセパラブルフラスコで、重合度500、ケン化度98mol%のシラン変成度1mol%のポリビニルアルコール140gと、重合度3500、ケン化度88mol%のポリビニルアルコール210gを、水3000gに分散させ、加温して溶解させた後、20℃まで冷却し、35重量%の塩酸170g、ベンズアルデヒド30gを徐々に加え、20℃で4時間放置した。その結果、スポンジ状の沈殿物を得た。

【0027】この混合物に20重量%の水酸化ナトリウム300gを加えて中和し、得られたスラリーを水洗して中和塩及び未反応のベンズアルデヒドを除去し、乾燥させて、粉末のシラン変成ポリビニルベンザールを得た。得られたシラン変成ポリビニルベンザールのアセタール化度は7モル%であった。

【0028】次に、上記ポリビニルアセタールを水とエタノールとを重量比で1：1で含む混合溶液に溶解し、得られた溶液を厚さ100μmのPETフィルム上に、乾燥重量が2g/m²となるようにアプリケーションを用いて塗布し、乾燥し、PETフィルムからなる支持体上に記録層が形成されている記録シートを得た。この記録層は透明性に優れていた。

【0029】（実施例2～7）シラン変成したポリビニルアルコールと、ポリビニルアルコールの量、加えたアルデヒドの種類及び量を表1に示すようにしたこと以外は、実施例1と同様にしてシラン変成ポリビニルアセタールを得た。得られたシラン変成ポリビニルアセタールのアセタール化度その他の組成は、表1に示した通りであった。なお、実施例7についてはゲル化が見られた。

【0030】実施例2～6で得られたポリビニルアセタールを用いて、実施例1と同様にして透明性に優れた記録層が形成されている記録シートを得た。

【0031】（比較例1～3）シラン変成したポリビニルアルコールを用いなかったこと、ポリビニルアルコールの重合度、量、加えたベンズアルデヒドの種類及び量を表1に示すようにしたこと以外は、実施例1と同様にしてポリビニルアセタールを得た。得られたポリビニルアセタールのアセタール化度は表1に示した通りであった。得られたポリビニルアセタールを用いて、実施例1と同様にして透明性に優れた記録層が形成されている記録シートを得た。

【0032】実施例1～6、比較例1～3で得られた記録シートの記録層上に、市販のインクジェットプリンター（キャノンBJC-210C）にて印字し、下記の要領で評価した。

【0033】1. 定着時間

印字後の記録シートの記録層上に濾紙を押し当てて、インクが濾紙に転写されなくなるまでの時間を測定した。

【0034】2. 耐水性

印字1時間後の記録シートを水道水に1分間浸漬し、引き上げた後、直後の画像部の状態を目視により観察した。結果を下記の判定基準で表した。

【0035】

優：浸す前と変わらない状態。

良：膨潤しているが、水が乾燥すると、元の状態に戻る。

可：インクが一部溶出し、記録層が膨潤している状態。

不可：記録層が溶解し、流れ去っている状態。

【0036】3. 黒色ムラ

黒色部のベタの部分を目視で観察し、ムラの無いものには○、ムラがあるものには×を記した。以上の結果を表1にまとめて示した。

【0037】

【表1】

(5)

特開平10-237259

7

8

		シラン 基の 含有率 (%)	未反応 基の 含有率 (%)	アルデヒド 基の 含有率 (%)	重合度	平均 分子量			透明性	耐水性	黄色ムラ
						M	N	L			
実 施 例	1	140	210	ベズアルデヒド	30	7	0.8	12	2	優	○
	2	140	210	ベズアルデヒド	28	6	0.8	12	1	良	○
	3	140	210	ベズアルデヒド	19	5	0.8	12	1	良	○
	4	210	140	ベズアルデヒド	30	8	0.8	12	1	優	○
	5	140	210	反応性アセタール	41	8	0.8	12	1	優	○
	6	140	210	反応性アセタール	41	8	0.8	12	1	優	○
	7	140	210	ベズアルデヒド	30	2	2.0	12	-	-	-
比 較 例	1	-	350	ベズアルデヒド	41	8	0	12	4	良	×
	2	-	350	反応性アセタール	41	8	0	12	4	可	×
	3	-	350	反応性アセタール	30	8	0	12	3	可	×

$$M = \frac{200m}{k+1+2m+n}$$

$$N = \frac{100n}{k+1+2m+n}$$

$$L = \frac{100l}{k+1+2m+n}$$

【0038】

【発明の効果】本発明の水性インクジェット記録シート用樹脂は、シリル基を側鎖に持ったビニルユニットが結

合したポリビニルアセタールからなるものであるから、透明性が良好でかつ、定着性、耐水性が良好でインク吸収に優れたものとなる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)